

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
 ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ПРОМИСЛОВОЇ ВЛАСНОСТІ
 (УКРПАТЕНТ)

Україна, МОН-04601, м. Київ-42, вул. Глазунова, 11, тел./факс 494-05-06
 Україна, МОН-04655, м. Київ-53, Львівська площа, 8, тел. 212-50-82, факс 212-34-49

№ 1573/01

17" 09. 2004

Міністерство освіти і науки України цим засвідчує

REC'D 24 SEP 2004

додані матеріали є точним відтворенням первісного

WIPO

PCT

формули і креслень заявки № 20031212437 на видачу патенту на

винахід, поданої 25.12.2003

Назва винаходу:

ДИОКСИД МАРГАНЦЮ ДЛЯ КАТОДУ
 ЛІТІСВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Заявники:

ДОЧІРНЄ ПІДПРИЄМСТВО З ІНОЗЕМНИМИ
 ІНВЕСТИЦІЯМИ "ЕНЕР-1" ТОВАРИСТВО З
 ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ОН
 ПОВЕР БАТТЕРІ С.Р.Л.", УКРАЇНСЬКИЙ
 ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
 УНІВЕРСИТЕТ

Дійсні автори:

Шембель О.М., Пісний В.М., Глоба Н.М.,
 Задерей Н.Д., Новак П.Я. (US)

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

За дорученням Державного департаменту інтелектуальної власності

А.Красовська

ДИОКСИД МАРГАНЦЮ ДЛЯ КАТОДІВ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Винахід відноситься до хімічних джерел струму, а саме, до хімічних джерел струму з літєвим анодом, неводним електролітом в яких в якості активної катодної речовини використовується диоксид марганцю.

Диоксид марганцю в літєвих джерелах струму використовують як активний катодний матеріал що є відносно недорогим та екологічно чистим матеріалом.

При визначенних умовах синтезу і обробки диоксид марганцю має високу стабільність електрохімічних характеристик. Дослідження диоксиду марганцю різного генезису показують, що катоди на його основі можуть мати високі питомі характеристики як в первинних, так і відновлюваних джерелах струму.

Відомий диоксид марганцю для літєвих джерел струму з первинною розрядною ємністю 140 мАг/г (в розрахунку на катодну речовину) яка знижується до 90 мАг/г на 300 циклі /“A 3 volt lithium manganese oxide cathode for rechargeable lithium batteries/Huang Haitao, Bruce Peter G. // J. Electrochem. Soc..-1994/-141. #7.-CL76-L77/,

Відомий також диоксид марганцю з первинною ємністю 150 мАч/г зі знижкою при циклуванні до 90мАг/г /«Исследование литированных оксидов марганца, как материалов для перезаряжаемого катода литиевых ХИТ», Глоба Н.И., Шембель Е.М.,Стрижко А.С. Тез.докл.3 Совещ.по литиевым источникам тока, Екатиренбург,4-7 октября, 1994.- С.6).

Недоліком вказаних матеріалів є низька первинна розрядна ємність а також нестабільність характеристик джерела струму при циклуванні.

Відомий електрохімічний метод ситезу диоксиду марганцю з водного електроліту на аноді. Отриманий таким методом синтезу диоксид марганцю використовується як катодна речовина в хімічних джерелах струму з електролітами на основі солів та лугів та анодом на основі цинку. Отриманий

електрохімічним синтезом діоксид марганцю використовується також як катод і в джерелах струму з неводним електролітом і літійовим анодом.

Недоліком електрохімічно синтезованного діоксиду марганцю є його низька насипна вага. В результаті цього катоди на основі електрохімічно синтезованного діоксиду марганцю мають низькі питомі розрядні об'ємні характеристики виражені у $\text{mA}\cdot\text{г}/\text{см}^3$. Як результат, хімічні джерела струму, в яких використовуються катоди на основі електрохімічно синтезованного діоксиду марганцю, також мають низькі об'ємні розрядні характеристики.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, є хімічний діоксид марганцю, отриманий окисленням нітрату марганцю хлоратом натрію в середовищі 30-32% розчину азотної кислоти при температурі $85-90^\circ\text{C}$ з наступним відокремленням, промивкою та сушкою отриманого осаду при $105-110^\circ\text{C}$. (а.с. СССР № 1347353 от 10.09.85; МКИ $\text{CO1G } 45/02$.).

Недоліком продукту, що отримують по приведенному прикладу, є:

- непрацездатність в літійових джерелах струму за рахунок наявності кристалізаційної вологи до 5% яка не відокремлюється при вказаних умовах
- низький вміст активної речовини (90-92%)
- низька насипна вага продукту, не більш $2,3-2,4 \text{ кг}/\text{дм}^3$
- низька електропровідність продукту, яка не перевищує $3.0 \text{ См}/\text{м}$, виміряна струмовихровим методом.

Задачею данного винаходу є якісне підвищення характеристик діоксиду марганцю, що забезпечують високі стабільні електрохімічні характеристики джерела струму на його основі.

Поставлена задача вирішується тим, що у запропонованому діоксиді марганцю, отриманому шляхом окислення нітрату марганцю хлоратом натрію концентрацію азотної кислоти при синтезі змінюють від 38-44% на початку процесу до 23-26 в кінці процесу, насипна вага дорівнює $2,5-2,9 \text{ кг}/\text{дм}^3$ з

інтегральним розподілом часток по розміру в інтервалі від 1- 3 до 60-70 мкм. Співвідношення насипної ваги (кг/дм^3) до питомої поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$) диоксиду марганцю знаходиться в інтервалі 0.08-0.4. Масова доля MnO_2 дорівнює 94.0-96.0% , ефективна електропровідність порошку, виміряна з використанням методу струмовихрового контролю при 120 кГц не менш ніж 3,4 См/с.

Крім того, термообробку продукту проводять при температурі 240-320°C в повітряній атмосфері.

Заявлені кінцеві характеристики обумовлені наступним:

1. При насипній вазі диоксиду марганцю менш ніж $2,5 \text{ кг/дм}^3$ і співвідношенні насипної ваги до питомої поверхні менш ніж 0.08 проявляються наступні негативні ефекти:

- катодна маса має щільність менше ніж 2 кг/дм^3 ,
- макроструктура електроду формується таким чином, що знижується первинна розрядна ємність. При такій макроструктурі електроду також не можлива відновлювальна робота джерела струму, тому, що не досягається ефективний заряд катоду. Це призводить до різкого зниження розрядної ємності джерела струму при циклуванні.

2. При насипній вазі диоксиду марганцю більш ніж $2,9 \text{ кг/дм}^3$ і співвідношенні насипної ваги до питомої поверхні більш 0,4 проявляються наступні негативні ефекти:

- катодна маса погано гранулюється, що не дозволяє виготовити якісний катод, а також джерело струму на його основі з використанням відомих методів.

3. При масовій долі диоксиду марганцю менш ніж 94% і електропровідності менш ніж 3.4См/м проявляються наступні негативні ефекти за рахунок не видалення кристалізаційної вологи з продукту і переважного знаходження в кінцевій речовині модифікації $\gamma\text{-MnO}_2$

- зниження первинної розрядної ємності катоду
- різке зниження здатності катоду до циклування
- зниження рівня розрядної напруги

4. При масовій долі диоксиду марганцю більш ніж 96% проявляються наступні негативні ефекти за рахунок переходу продукту в пасивну β - MnO_2 модифікацію.

- зниження первинної розрядної ємності катоду
- різке зниження здатності катоду до циклування

Запропонований в даному винаході метод синтезу диоксиду марганцю при зміні концентрації азотної кислоти від 38-44% на початку процесу синтезу до 23-26% в кінці процесу синтезу і наступним режимом термообробки дозволяє отримувати продукт - порошок диоксиду марганцю з інтегральним розподілом часток від 1-3 до 60-70 мкм, співвідношенням насипної ваги в (кг/дм³) до питомої поверхні (м²/г) диоксиду марганцю в межах 0.08-0.40, концентрацією диоксиду марганцю 94-96%, з ефективною електропровідністю порошку диоксиду марганцю, заміряною методом струмовихрового контролю при частоті 120 мГц не менше 3,4 См/м, що забезпечує високі розрядні характеристики джерела струму з катодом на його основі.

Приклад 1

В титановий реактор об'ємом до перетоку 1 дм³ з механічним змішувачем заливають 0.4-0.8дм³ азотної кислоти з концентрацією 38-44 % і дозують розчин нітрату марганцю при температурі 80-100°C. Реакційну суміш, що утримує твердий диоксид марганцю, через переток відводять в окрему ємність і відфільтровують. Процес відфільтровування проводять до досягнення концентрації азотної кислоти в реакційній суміші рівній 23-26%. Відфільтрований продукт промивають і нейтралізують від залишків азотної кислоти та сушать при 105-140°C. При цьому насипна вага отриманного

порошку складає 2,5-2,9 кГ/дм³ при інтегральному розподілу часток по розміру від 1-3 до 60-70 мкм.

Приклад 2

Отриманий по прикладу 1 диоксид марганцю піддають подальшій термічній обробці при температурі 240-320*С до отримання вмісту диоксиду марганцю 94-96%. При цьому ефективна електропровідність порошку, виміряна методом струмовихрового контролю при частоті 120 мГц (МПК⁷ G01N 27/02,27/06,27/22 № 54354А опубл.17.02.03. Бюл.№ 2) складає не менше 3.4 См/м.

Приклад 3

Отриманий диоксид марганцю змішують з електропровідною добавкою в вигляді суміші сажі та графіту з додаванням сполучного фторпластової суспензії або ПВДФ. Отриману катодну масу наносять на струмознімач в вигляді сітки або фольги із сталі, алюмінію або титану. Щільність катодної маси після виготовлення складає 2,7-2,9 г/см³.

Виготовлений катод може бути використаним в первинних або вторинних літієвих джерелах струму. Це видно з наступного прикладу.

Приклад 4.

Виготовлений згідно прикладу 3 катод після висихання розміщують в неводному електроліті в якому проводять випробування катоду з вимірюванням розрядної ємності та розрядної напруги.

Виміри проводять в 3-х електродній комірці, робочим електродом в якій є катод на основі диоксиду марганцю, виготовленого згідно заявленого винаходу, а допоміжним електродом та електродом порівняння є літієві електроди.

При розряді катоду розрядна ємність на першому циклі становить 270 мАг/г, а при розряді на другому та наступних 80 циклах 170-145 мАг/г.

Наведені приклади ілюструються також результатами таблиць 1, 2.

Таблиця 1

№	Насипна щільність MnO_2	Відношення насипної щільності до питомої поверхні.	Масова доля MnO_2 (%)	Електропровідність ($C_{M/M}$)	Концентрація HNO_3 при синтезі		Разрядна ємність катоду $mA \cdot h/g$ (в розрахунку на MnO_2)				Примітка
					початкова	кінцева	1 цикл	2 цикл	10 цикл	100 цикл	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2.5	0.32	95	3.5	44	23	260	170	160	145	Заявляємі властивості диоксиду марганцю
2	2.7	0.12	95	3.5	42	25	270	190	170	155	То же
3	2.9	0.26	95	3.5	41	25	255	160	150	145	То-же
4	2.4	0.21	95	3.5	42	24	220	110	90	75	Низька розрядна ємність; насипна щільність продукту нижче заявляємої межі
5	3.0	0.09	95	3.5	43	25	210	110	90	70	Низька розрядна ємність; насипна щільність продукту ще заявляємої межі
6	2.7	0.07	95	3.5	43	25	225	120	100	90	Низька розрядна ємність; співвідношення насипної щільності до питомої поверхні нижче заявляємої межі

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	2.7	.5	95	3.5	40	24	215	105	90	70	Низька розрядна ємність; співвідношення насипної щільності до питомої поверхні вище заявляємої межі
8	2.7	0.4	95	3.5	40	24	260	160	160	145	Заявляємої властивості диоксиду марганцю
9	2.7	0.31	96	3.5	42	25	250	155	155	145	Те ж
10	2.8	0.36	97	3.5	41	25	210	110	95	75	Низька розрядна ємність; висока масова доля MnO_2 в продукті
11	2.9	0.38	94	3.5	42	24	250	160	155	140	Заявляємої властивості диоксиду марганцю
12	2.8	0.16	93	3.5	41	24	205	105	80	65	Низька розрядна ємність; низька масова доля MnO_2 в продукті
13	2.8	0.22	95	3.5	40	24	240	160	145	140	Заявляємої властивості диоксиду марганцю
14	2.7	0.23	95	3.3	44	24	210	110	95	75	Низька розрядна ємність; електропровідність нижче заявляємої межі
15	2.9	0.38	95	3.5	45	27	220	125	100	95	Низька розрядна ємність; Концентрація HNO_3 на початку і в кінці синтезу вище заявляємої межі
16	2.5	0.09	95	3.5	37	22	210	110	95	75	Низька розрядна ємність; Концентрація HNO_3 на початку і в кінці синтезу нище заявляємої межі

Як видно із наведених прикладів, диоксид марганцю з вказаними характеристиками дозволяє отримувати технічний результат, що проявляється в досягненні високих розрядних характеристик первинного та відновлюваного джерела струму з неводним електролітом.

Таблиця 2

Температура тормообробки	Рентгенофазовий склад	Вміст диоксиду марганцю (%)	Питома ємність 1 циклу, мАг/г	Питома ємність при циклуванні, мАг/г
200	γ - MnO_2	94	240	150
250	γ , β - MnO_2	95	270	180
300	γ , β - MnO_2	95	270	180
350	β - MnO_2	94	230	120

Директор ДПШ "Енергетик"

Т.В.Пастушкін



 В. С. Коваленко

Формула винаходу

1. Диоксид марганцю для катоду відновлювального літєвого акумулятору, отриманий шляхом окислення нітрату марганцю хлоратом натрію в середовищі азотної кислоти при нагріванні з наступним відокремленням від реакційної суміші і термообробкою, відрізняється тим, що концентрацію азотної кислоти в процесі синтезу змінюють від 38-44% на початку синтезу до 23-26% в кінці синтезу. Насипна вага диоксиду марганцю складає 2,5-2,9 кг/дм³ з інтегральним розподілом часток по розміру в інтервалі від 1-3 до 60-70 мкм, а його ефективна електропровідність не менше 3.4 См/м

2. Диоксид марганцю за п.1 відрізняється тим, що співвідношення насипної ваги в (кг/дм³) до питомої поверхні (м²/г) диоксиду марганцю знаходиться в межах 0.08-0.40

3. Диоксид марганцю за п.1 відрізняється тим, що його термообробка проведена при температурі 240-320°C в повітряній атмосфері до отримання диоксиду марганцю з концентрацією 94-96%. з одночасним утворенням рентгенофазової суміші γ та β фаз.

5. Диоксид марганцю за п.1 відрізняється тим, що щільність катодної маси на його основі становить 2,7-2,9 г/см³.

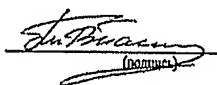
6. Диоксид марганцю за п.1 відрізняється тим, що при первинному розряді катоду на його основі в неводному електроліті розрядна ємність складає до 270 мАг/г. в розрахунку на диоксид марганцю

7. Диоксид марганцю за п.1 відрізняється тим, що при циклуванні катоду на його основі в неводному електроліті розрядна ємність складає до 170 мАг/г в розрахунку на диоксид марганцю.

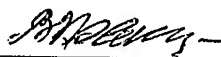


Директор ДПІ "Енер1"




(підпис)

Т.В.Пастушкін



В. С. Коваленко

Реферат

Диоксид марганцю для літєвих джерел струму.

Винахід належить до хімічних джерел струму і може бути використаний при виробництві літєвих акумуляторів.

Суть винаходу: диоксид марганцю отримують шляхом окислення нітрату марганцю хлоратом натрію в середовищі азотної кислоти при нагріванні з наступним відокремленням від реакційної суміші і термообробкою.

Концентрацію азотної кислоти в процесі синтезу змінюють від 38-44% на початку синтезу до 23-26% в кінці синтезу. Насипна вага диоксиду марганцю дорівнює 2,5-2,9 кг/дм³ з інтегральним розподілом часток по розміру в інтервалі від 1-3 до 60-70 мкм., масова доля MnO_2 - 94.0-96.0%

Технічний результат: підвищується здатність активного катодного матеріалу до циклування в звичайних умовах, що дає можливість застосовувати його в літєвих акумуляторах.

1 н.п.ф-ли, 6 з.п.ф-ли, 2 табл.